

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-3310

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月9日

H 01 G 9/02

3 3 1

7924-5E

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 固体電解コンデンサの製造方法

⑯ 特 願 平1-138407

⑰ 出 願 平1(1989)5月31日

⑱ 発 明 者 金 子 敦 子 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

⑲ 出 願 人 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

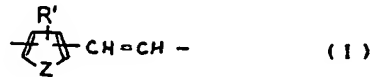
⑳ 代 理 人 弁理士 杉林 信彦

1. 発明の名称

固体電解コンデンサの製造方法

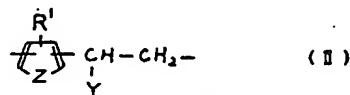
2. 特許請求の範囲

(1) 誘電体金属酸化物被膜上に、一般式(I)



(式中、Zは $-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、又は $-\text{N}(\text{H})-$ を表し、 R' 、 R'' はそれぞれ独立して水素原子、又は低級アルコキシ基を表す。)

で表されるくり返し単位を有する固体電解質のポリマーの R'' を有する固体電解コンデンサを製造する方法において、一般式(II)、



(式中、Z、及び R' は上記と同じ意味を表し、Y

は低級アルコキシ基、又は $-\text{S}-(\text{R}')(\text{R}'')-\text{X}-$ を表し、 R' 及び R'' は低級アルキル基を、Xはハロゲン原子を表す)

で表される前記ポリマーの溶液を、前記誘電体金属酸化物被膜に含浸させ、次いでこの含浸体を乾燥してこの前記ポリマーを前記一般式(I)で表されるポリマーに変えた後、ドーパントによりドーピングすることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

(2) 前記ポリマーの溶液の溶媒として、ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロホルム、又はテトラヒドロフランを用いる請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

(3) 含浸体の乾燥を150℃以上で行う請求項1または2に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(以下上の利用分限)

本発明は、誘電体金属酸化物被膜上に、含浸、

熱処理により固体電解質のポリマー膜が形成された固体電解コンデンサの製造方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

固体電解コンデンサは、アルミニウム、タンタル等の被膜形成性金属を箔状またはブロック状に形成して陽極に用い、その表面に誘電体となる金属酸化物被膜層を形成し、次いでその表面に固体電解質層を積層し、さらにその外部に導電性陰極引き出し手段を設けた構成を有している。従来この固体電解質には、二酸化マンガンを使用されており、液状の硝酸マンガンを熱分解して二酸化マンガんに変性させていた。

しかしこの方法によれば一度の工程における二酸化マンガンの付着が僅かであるため同じ処理を数度ないし十数度繰り返す必要があった。

このため、製造過程が極めて複雑になるとともに、熱分解時の高温や発生するNO₂ガスの酸化作用などによって、誘電体酸化物被膜を劣化させてしまう欠点があった。

そしてこのように一度多孔質誘電体皮膜が損傷

されると、電解コンデンサはその耐電圧が低下したり、そのもれ電流が増大したり、あるいはその多孔質誘電体被膜の劣化が進行するなど様々な問題が生ずる。

そこで最近では、固体電解質として二酸化マンガンの代わりに導電性ポリマーを使用することが検討されており、例えば導電性高分子として知られているポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(チエニレンビニレン)、ポリ(ピロリレンビニレン)を固体電解質として用いることも試みられた。

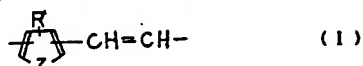
しかしながら、これらのポリマーは安定で不溶不融性であるため誘電体酸化物被膜にキャストイングすることが困難であり、固体電解コンデンサの電解質として使用するには、その性質上無理があった。

また従来法では低分子量のポリマーをキャストイングするため導電性が劣りドーピング方法にも問題があった。

(課題を解決するための手段)

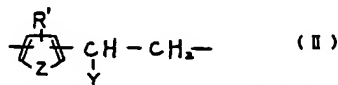
本発明はかかる課題を解決するためになされた

ものであり、誘電体金属酸化物被膜上に一般式(I)



(式中、Zは-C(R')=CH-, -S-, 又は-N(H)-を表し、R', R'はそれぞれ独立して水素原子、又は低級アルコキシ基を表す)

で表されるくり返し単位を有する固体電解質のポリマーの層を有する固体電解コンデンサを製造する方法において、一般式(II)



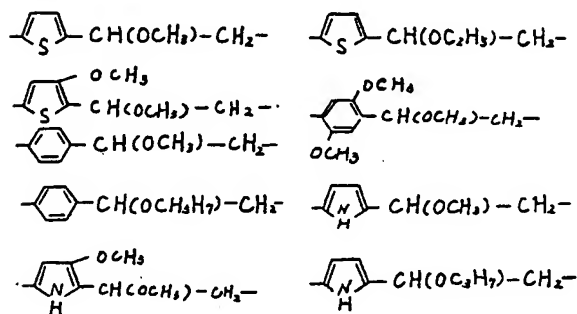
(式中、Z、及びR'は上記と同じ意味を表し、Yは低級アルコキシ基、又は-S-(R')(R')・X-を表し、R'及びR'は低級アルキル基を、Xはハロゲン原子を表す)

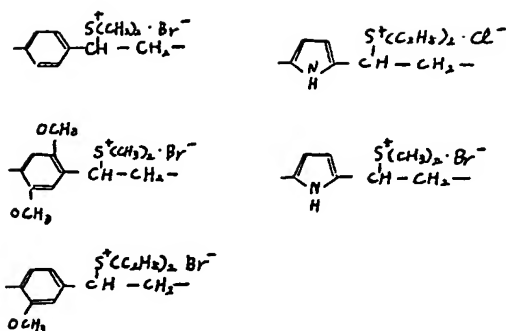
で表される前駆体ポリマーの溶液を前記誘電体金属酸化物被膜に含浸させ、ついでこの含浸体を熱処理して、前記前駆体ポリマーを前記一般式(I)

で表されるポリマーに変えた後、ドーパントによりドーピングすることの特徴とするものである。

すなわち本発明は、前駆体ポリマーが溶媒に溶解して使用することができ、誘電体金属酸化物被膜に容易にかつ高含浸率で含浸させることが可能である点に着目し、含浸体を熱処理後、ドーピング処理すれば、熱安定性、耐久性、電気的特性の優れた固体電解コンデンサが得られることを見出し、本発明に到達したものである。

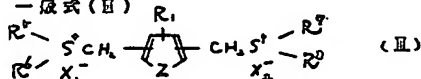
本発明で使用される前記一般式(II)で表される前記ポリマーとしては、例えば次のくり返し単位を有し、重合度3~1000のものが挙げられる。





これらの前駆体ポリマーは既知の方法、[polymer preprints, Japan Vol. 38, No. 1 (1989)]により製造することができる。

例えば、一般式(II)



(式中、 R^1, R^2, R^3 及び R^4 は低級アルキル基を、 X_1 及び X_2 はハロゲン原子を表し、 R^1, Z は—

一般式(I)、(II)における R^1, Z と同じ意味を表す)

で表されるスルホニウムハライドの水溶液を低温下に塩基性物質で処理し、一般式(II)において Y が $-S^+(R^1)(R^2) \cdot X^-$ で表される第一の前駆体ポリマーとし、次いで第二の前駆体ポリマーを更にアルコールと反応させて、一般式(II)において Y が低級アルコキシ基で表される第二の前駆体ポリマーとする方法、又は一般式(II)で表されるスルホニウムハライドを低温下にアルコール、水及び塩基性物質と共に反応させて直接第二の前駆体ポリマーとする方法により製造する。

本発明の方法では、合剤原料として上記第一の前駆体ポリマー及び第二の前駆体ポリマーのいずれをも使用することができるが、チエニレン系の第一の前駆体ポリマーは水中で不安定であるため、後述の方法により直接安定な第二の前駆体ポリマーを製造し、このポリマーを合剤原料として用いることができる。

前駆体ポリマーの前駆体金属塩化物の合

液は、前駆体ポリマーを有機溶媒又は水に溶解して行う。有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン等の環状エーテル等の前駆体ポリマーを溶解する低沸点有機溶媒であればいずれも使用することができる。合剤処理は常圧合剤法、減圧合剤法のいずれも実施することが可能である。

前駆体ポリマーの目的ポリマーへの熱処理は、例えば100～300℃の温度で、好ましくは150～250℃の温度に加熱し、数分ないし数時間、例えば約1時間行う。重合度の低い前駆体ポリマーを使用した場合、この熱処理により重合度を高めることができる。またこの熱処理は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気で行うこともできる。

一般式(I)であらわされる目的ポリマーのドーピングは化学的ドーピング、電気化学的ドーピングのいずれの方法も採用することができる。

例えば、化学的ドーピングのドーパントとして

は、種々の電子受容性化合物及び電子供与性化合物、即ち、(I)ヨウ素、臭素及びヨウ化臭素等のハロゲン、(II)五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム等の金属ハロゲン化合物、(III)硫黄、硒、フルオロ硫黄、クロロ硫黄等のプロトン酸、(IV)三酸化イオウ、二酸化窒素、ジフルオロスルホンパーオキシドのごとき酸化剤、(V) $AgClO_4$ 、(VI)テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,3-ジクロル-5,6-ジシアノパラベンゾキノン、2,3-ジプロム-5,6-ジシアノパラベンゾキノン、(VII) Li^+ , Na^+ , K^+ 等のアルカリ金属イオンが挙げられる。

一方、電気化学的にドーピングするドーパントとしては、(I) PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $SbCl_6^-$ 等のV族元素のハロゲン化合物アニオン、 BF_4^- 等のIV族元素のハロゲン化合物アニオン、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 等のハロゲンアニオン、 ClO_4^- 等の過ハロゲン酸アニオン等の陰イオンドーパント、及び(II) Li^+ , Na^+ , K^+ 等のアルカリ

金属イオン、4級アンモニウムイオン等の陽イオンドーパント等、更には、p-トルエンスルホン酸、ナフタレン-2-スルホン酸等のアリアルスルホン酸の塩等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。またこれらのドーパントは一種類、または2種類以上混合して使用してもよい。

本発明の方法で使用する誘電体酸化物被膜は、 Al_2O_3 からなる被膜のほか Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 等が挙げられ、例えば Al_2O_3 被膜はアルミニウム層の表面を酸化処理して形成することができる。その酸化方法としては公知の種々の方法を用いることが、例えば電圧70Vで陽極酸化する方法が挙げられる。この電気的酸化条件はその酸化被膜の厚さをどの程度のものにするか、あるいはその使用するアルミニウム層の材質がどのようなものであるかにより使用電圧、酸化時間等の条件を調整することができる。


本発明における誘電体金属酸化物被膜の基礎となる例えばアルミニウム等の層はアルミニウムの

板、箔等をエッチング処理し多孔質化したものが好ましい。このエッチング処理もアルミニウム層をどの程度まで多孔質化するかにより適宜任意の条件を選んで行うことができる。

(実施例)

以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

あらかじめエッチング処理した厚さ500 μ mの高純度アルミニウム板を70Vの電圧で陽極酸化し、表面に酸化アルミニウムの誘電体層を形成した化成板に、 $CH(OCH_3)-CH_2-$ の繰り返し単位をもつポリ(フェニレンビニレン)の前駆体ポリマー10重量%とテトラヒドロフラン90重量%とからなる溶液を5分間減圧含浸した後、窒素気流中200℃で1時間熱処理した。次いで生成したポリ(フェニレンビニレン)の被膜の電導度を高めるために、ルチジンテトラフルオロボレーイトのアセトニトリル溶液中で+2.0


V、VS、SCEで1時間電気化学的ドーピングを行った。溶媒で洗浄し乾燥した後、3mm×3mmサイズに切断し、カーボンペーストと銀ペーストで陰極を取り出して外装樹脂をモールドし、コンデンサを作製した。

このコンデンサの電気的特性を第1表、第2表に示す。



この実施例において、前記の電解ドーピングの代わりにドーパントとして、ヨウ素、発煙硫酸、臭素及び三酸化イオウを用い化学ドーピングを行い電導度を測定したところ以下の結果を得た。

ドーパント	電導度(S/cm)
ヨウ素	2.3×10^1
発煙硫酸	3.5×10^1
臭素	2.7×10^1
三酸化イオウ	6.5×10^0

実施例2

 $CH(OCH_3)-CH_2-$ の繰り返し単位をもつポリ(P-フェニレンビニレン)の前駆体ポ

リマー7重量%とジクロロメタン93重量%とからなる溶液を実施例1と同様に処理したアルミニウム化成板に5分間含浸した後、アルゴンガス下の電気炉中で200℃で1時間熱処理する。次いで電極板上のポリ(P-フェニレンビニレン)被膜の電気電導度を高めるため、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェイトのアセトニトリル溶液中で、この素子を+2.0V VS、SCEで1時間電解ドーピングを行った。その後、洗浄、乾燥を行い、カーボンペースト、銀ペーストを用いて陰極を取り出し、ケースに入れて樹脂封入して電解コンデンサを作成した。このコンデンサの電気的特性を第1表、第2表に示す。このコンデンサの電解ドーピング後のポリマー被膜の電導度は92S/cmであった。

また上記電解ドーピングに代えてヨウ素ガスによる化学ドーピングを行ったものの電導度は50S/cmであった。なお、繰り返し単位  $CH(OCH_3)-CH_2-$ に代えて  $CH(OCH_3)-CH_2-$

特開平3-3310(5)

をもつポリ(P-フェニレンビニレン)前駆体ポリマーを使用して同様な処理を行った場合にも同様な結果を得た。

第 1 表

初期値

	Cap ($\mu F/cm^2$)	Tan δ (%)	ESR at 1000KHz (Ω)	LC at 10V (μA)
実施例 1	7.51	0.66	0.02	0.4
実施例 2	7.49	0.72	0.025	0.4
比較例	4.14	3.58	0.3	1.0

第 2 表

2000時間後 (10V, 105℃ 寿命試験)

	Δ Cap (%)	Tan δ (%)	ESR at 100KHz (Ω)	LC at 10V (μA)
実施例 1	-2.1	1.74	0.05	0.01
実施例 2	-2.7	2.03	0.058	0.02
比較例	-10	5.45	0.7	0.5

表中、比較例は従来の二酸化マンガンを電解質とする固体電解コンデンサで実施例 1 と同じアルミニウム電極板に硝酸マンガンを含浸し 250℃ で 20 分同焼成したものである。

第 1 表、第 2 表からみて本発明の固体電解コンデンサは比較例のものに比べて単位面積当たりの容量が高く、損失低、等価直列抵抗値及び漏れ電流が低い特性を示し、また熱安定性及び耐久性に優れたものであることが判る。

なお、この実施例によれば、素子の陽極部に板

状のアルミニウムを用い、この袋面に固体電解質層を形成する相違としたが、この発明はこの相違の素子に限定されるものではなく、電解コンデンサで多用されている袋状のアルミニウム箔を陽極部および陰極部に用い、両電極間をガラス繊維紙などの多孔質で分離して巻回した、巻回相違の素子を用いることも可能である。

(発明の効果)

以上詳細に説明した通り、本発明の方法によれば溶媒に容易に溶解することのできる前駆体ポリマーを誘電体金属酸化物被膜に含浸させるため、誘電体上に直接に被膜形成することが困難な目的ポリマーを本発明では前駆体ポリマー含浸後の熱処理によって容易に形成することができる。また熱処理で発生するのはアルコールであるため、誘電体金属酸化物被膜に膨れ口を及ぼすことなく、電気的特性、熱安定性、耐久性の優れた電解コンデンサを得ることができる。

特許出願人 日本ケミコン株式会社

代理人 弁理士 杉 梓 信



